



TITLE:

表面の角度分解光電子分光(第38回
物性若手夏の学校(1993年度),講義
ノート)

AUTHOR(S):

匂坂, 康男

CITATION:

匂坂, 康男. 表面の角度分解光電子分光(第38回物性若手夏の学校
(1993年度),講義ノート). 物性研究 1993, 60(5): 552-561

ISSUE DATE:

1993-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95145>

RIGHT:

表面の角度分解光電子分光

弘前大学理学部

匂坂康男

1. 表面と光電子分光

表面物性の研究ではバルクの物性が表面でどのように違った性質を示すかを調べる。表面は種々の粒子の出入口でもある。光電子分光は光電効果の現象を利用して物質の電子状態を調べる。表面は光子と光電子を出し入れする窓口という大事な役目をする。角度分解した光電子分光は物質の電子エネルギー分散関係[バンド構造, $E(k)$]を広い $E-k$ 領域で決定できる唯一の実験手段である。しかも、電子軌道の対称性をも知ることができる。

1-1. 固体の表面とは何か

清浄な表面の最外の原子層1層だけを表面と呼ぶ。単原子層以下の吸着子(吸着している原子や分子)の層がある場合は、その1層と固体の最外層の2層を表面と呼ぶ。表面の下約4~5原子層は表面層(selvedge)と呼ばれる。

1-2. 清浄表面の定義

不純物や吸着子などの異種原子の量が固体表面の原子密度(約 10^{15} 原子/cm²)の約1%以下の表面を(原子的)清浄表面と呼ぶ。清浄表面の定義は、本来、表面の完全性を含まないが、通例は結晶性(原子配列の秩序性)も含める。

1-3. 表面準位

固体結晶の表面(固体-真空界面)では表面に垂直な方向の周期性が失われている。そのため、バルクのものとは別の種類の電子状態が存在し得る(図1を参照)。これは表面準位と呼ばれている。表面準位の波動関数は、真空側と固体側の両側で減衰する特徴をもつ。清浄表面の表面準位を真性表面準位と呼び、秩序吸着面の外因性もの(吸着子準位)と区別することがある。しかし、本来、両者に差異はない。

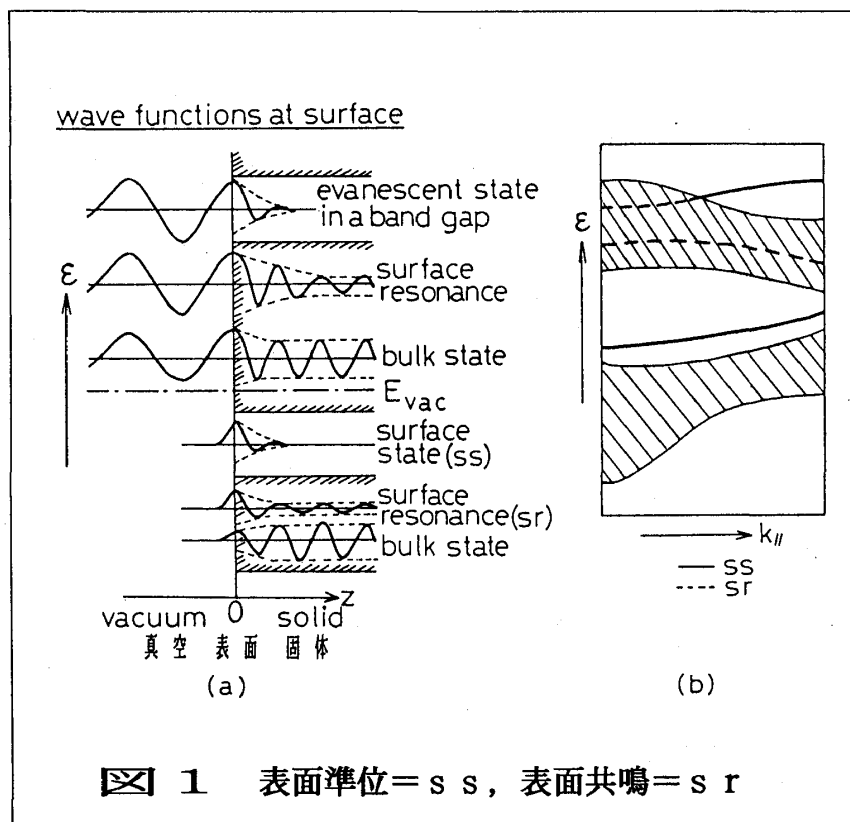


図 1 表面準位 = ss, 表面共鳴 = sr

表面準位では波数ベクトルの表面平行成分 k_{\parallel} がよい量子数である。従って、表面準位は k_{\parallel} に対してエネルギー分散関係 $E(k_{\parallel})$ をもつ。バルクのバンドを全て表面に射影したもの $[\Sigma_{k_{\perp}} E(k_{\parallel} = -\text{定}, k_{\perp})]$; 図1の斜線部] と重ならない表面準位を「表面準位」と呼び、重なるものを「表面共鳴」と呼ぶ。表面準位は当然ながら表面の状態に敏感である。

1-4. 電子の非弾性平均自由行程と表面の状態

光電子分光で用いる励起光のエネルギーは $10\text{eV} \leq \hbar\omega \leq 1500\text{eV}$ の領域である。この領域での物質の吸収係数は $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-1}$ の程度である。光は物質に $100 \sim 1000 \text{\AA}$ くらい侵入してから吸収され、励起電子を作る。励起電子の大部分は、表面近傍ではなく、ずっと深い所で誕生する。これが固体の外に光電子として放出されるためには、物質中で非弾性散乱によるエネルギー損失を受けずに表面に到着しなければならない。エネルギー損失を受けずに進み得る平均距離を非弾性平均自由行程 $L(\epsilon)$ という(図2)。 $L(\epsilon)$ は電子のエネルギー ϵ によって異なるが、物質にはあまり依存しない。電子のエネルギーが $10 \sim 1500 \text{eV}$ のとき $L(\epsilon) < 20 \text{\AA}$, $20 \sim 100 \text{eV}$ では $L(\epsilon) = 3 \sim 5 \text{\AA}$ と極めて短い。つまり、表面近くで誕生したものしか光電子として放出されない。例えば、 $L(\epsilon) = 5 \text{\AA}$, 原子面の間隔 $= 2.5 \text{\AA}$ の場合、表面第1層からの光電子数は全体の40%ほどになる。第3層までの総和は80%に達する。表面および表面層の状態が光電子スペクトルに大きく影響する。

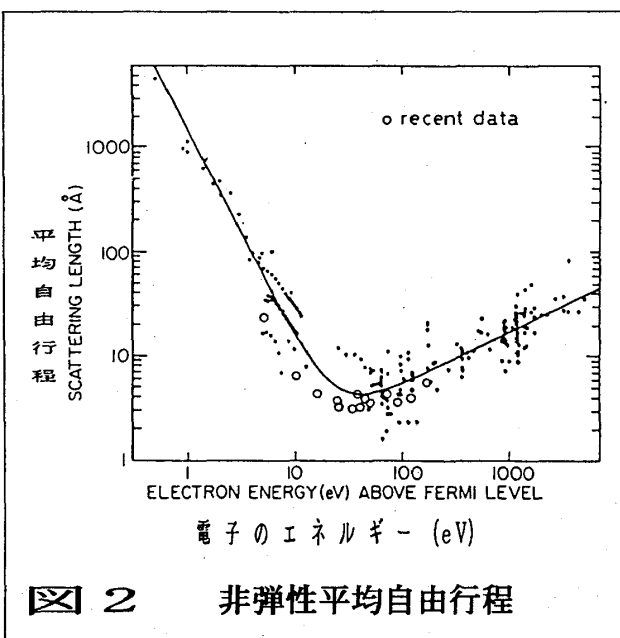


図2 非弾性平均自由行程

2. 角度分解光電子分光実験装置

測定装置の基本的構成の概略が図3に描いてある。測定試料、角度分解電子エネルギー分析器、オージェ電子分光装置、低速電子回折装置が装備された超高真空槽である。

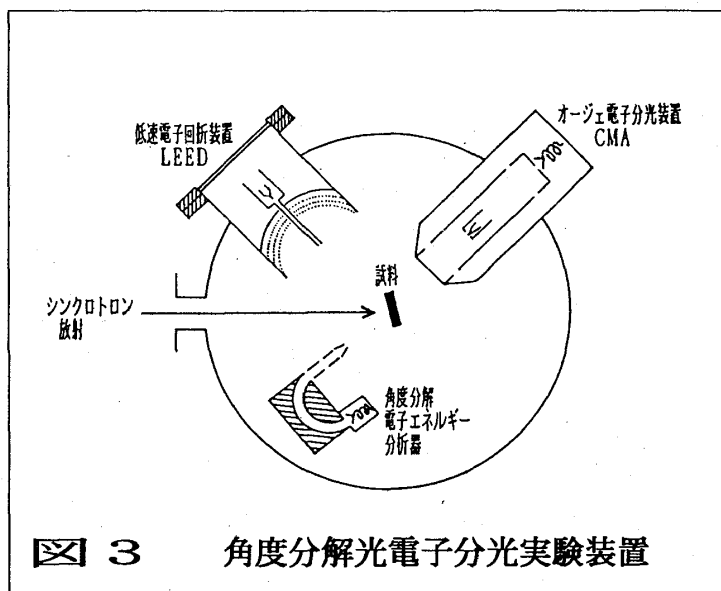


図3 角度分解光電子分光実験装置

3. 単結晶清浄表面の作成、保持と評価

1-4で述べたことからわかるように、試料の表面が清浄でなければ誤った観測結果を与えることになる。角度分解しない光電子分光でも表面の清浄性は当然要求される。

3-1. 作成 (表面の清浄化)

W金属表面は超高真空中で高温加熱するだけで清浄化できる。しかし、一般の金属の場合は、稀ガス・イオン衝撃・アニール法に頼るしかない。イオン加速電圧やアニール温度などの条件は金属の種類はもちろん、面や含有不純物にも依存する。

清浄化した単結晶表面上でエピタクシー成長させた単結晶薄膜も最近研究されている。

3-2. 保持

1回の測定時間(数分~1時間)の間、許せる限度まで表面の清浄性を保持するには、圧力が $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr 以下の超高真空が必要となる。

3-3. 評価

表面の原子組成を調べる非常に感度の高い分析手段として2次イオン質量分析がある。感度は 10^{-6} 単原子層であるが、破壊的手段である。広く使われているものはオージェ電子分光である。定量的かつ非破壊的であり、円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)を用いて手軽かつ短時間(5~10分)に測定できる。表面層までの不純物を0.01単原子層の感度で検出できる。X線光電子分光の感度は数%原子層程度でよくない。多結晶試料の場合もオージェ電子分光で表面の清浄性は当然チェックしなければならない。

表面の結晶性は低速電子回折によってチェックする。エピタクシー膜の成長中は反射型高速電子回折法を用いる。

4. 光電子分光の一般原理 (3段階モデル)

光電子放出は現象論的には、「光吸収による電子励起」→「励起電子の表面への輸送」→「光電子の表面からの離脱」の3段階から構成される。より正しい量子力学的扱いでは3段階が1体となった1段階過程となるが、膨大な計算を必要とする。ここでは、実験家向きで実用的な(データ整理の最初のステップで必ず使う)3段階モデルに話を限定する。

4-1. 光吸収による電子励起

電子数 N 個の系と光(電磁場)との相互作用を半古典的に扱う。摂動のないときの系のハミルトニアンを H_0 、基底状態(始状態)、励起状態(終状態)の固有関数を ψ_0 , ψ_f , 固有値を E_0 , E_f とする。入射光による摂動を $H(t) = H e^{-i\omega t}$ とし、十分弱いとする。 $\psi_0 \rightarrow \psi_f$ 遷移の単位時間当りの確率は、時間に依存する摂動論により(フェルミの黄金則),

$$P_{f \leftarrow 0} \propto |\langle \psi_f | H | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega) \quad (4-1)$$

ここで、 H は電磁場を含めた系のハミルトニアンで、適当なゲージを選ぶと、

$$H = H_0 + (e/2mc) (\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}) + (e^2/2mc^2) |\mathbf{A}|^2 \quad (4-2)$$

である (\mathbf{A} は電磁場のベクトル・ポテンシャル, \mathbf{P} は電子の運動量演算子)。高次項の $|\mathbf{A}|^2$ を無視すると,

$$H = H_0 + (e/2mc) (\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}) = H_0 + (e/2mc) (2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}) \quad (4-3)$$

従って, 光吸収による遷移確率は,

$$P_{\text{終} \leftarrow \text{始}} \propto |\langle \psi_{\text{終}} | 2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} | \psi_{\text{始}} \rangle|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \quad (4-4)$$

$\mathbf{A} = A_0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$ は横波ゆえ均一な物質中では $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ だが, 不連続性をもつ表面では $\nabla \cdot \mathbf{A} \neq 0$ であり表面光電効果が存在する。しかし, この効果は表面プラズマ振動数より大きい振動数の励起光では重要でない。また, 3段階モデルの都合もあり, $\nabla \cdot \mathbf{A}$ 項を落とす。長波長近似を使って, \mathbf{A} の空間的变化を無視すると,

$$P_{\text{終} \leftarrow \text{始}} \propto |A_0 \langle \psi_{\text{終}} | \mathbf{P} | \psi_{\text{始}} \rangle|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \quad (4-5)$$

H_0 , \mathbf{P} , \mathbf{r} 間の交換関係を使い, H_0 のポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ とすると,

$$P_{\text{終} \leftarrow \text{始}} \propto |A_0 \langle \psi_{\text{終}} | \mathbf{r} | \psi_{\text{始}} \rangle|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \quad (4-6)$$

$$\propto |A_0 \langle \psi_{\text{終}} | \nabla V(\mathbf{r}) | \psi_{\text{始}} \rangle|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \quad (4-7)$$

光電子放出の1電子遷移的振る舞いを強調する立場をとる。N電子系の波動関数を,

$$\psi_{\text{始}} = \phi_{\text{始}} \Psi_1^{(N-1)} \quad (4-8)$$

$$\psi_{\text{終}} = \phi_{\text{終}} \Phi_{i,j}^{(N-1)} \quad (4-9)$$

と書く。 $\phi_{\text{始}}$ は光学的遷移する電子(1番目軌道)の1電子波動関数, $\Psi_1^{(N-1)}$ は残りのN-1個の電子の波動関数, $\phi_{\text{終}}$ は励起電子(光電子となる)の1電子波動関数, $\Phi_{i,j}^{(N-1)}$ は残されたN-1電子系(イオン)のj番目励起状態の波動関数を表わす。遷移確率は,

$$P_{\text{終} \leftarrow \text{始}} = |A_0 \langle \phi_{\text{終}} | \mathbf{r} | \phi_{\text{始}} \rangle \langle \Phi_{i,j}^{(N-1)} | \Psi_1^{(N-1)} \rangle|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \quad (4-10)$$

$\langle \Phi | \Psi \rangle$ はイオン化(光電子放出)に直接関与しない電子群の重なり積分である。電子間相互作用があれば, ホール生成は電荷の再分布を引き起こすから $|\langle \Phi | \Psi \rangle|^2 < 1$ であり, 多電子効果によるサテライト線がスペクトルに出現する。電子間相互作用が無視でき, 独立粒子近似が成立する場合は $\langle \Phi | \Psi \rangle = 1$ であり, 1電子描像に帰着する。

光電子放出のエネルギー保存則を見てみる。N電子系基底状態のエネルギーを $E_{\text{始}}^{(N)}$, 光電子放出後に残されたN-1電子系のエネルギーを $E_{\text{終}}^{(N-1)}$ とする。エネルギーの原点をフェルミ・エネルギー E_F にとる。物質の仕事関数を Φ とする (真空準位 $E_{\text{真空}} = E_F + \Phi$)。光電子の運動エネルギー $E_{\text{運動}}$ は $E_{\text{真空}}$ から測るから, 1番目のイオン化状態に対して,

$$E_{\text{運動}}(i) = \hbar\omega + E_{\text{始}}^{(N)} - E_{\text{終}}^{(N-1)}(i) - \Phi \quad (4-11)$$

結合エネルギー $\varepsilon_{\text{結合}}(i)$ を,

$$\varepsilon(i)_{\text{結合}} = E_{\text{終}}^{(N-1)} - E_{\text{始}}^{(N)} \quad (4-12)$$

で定義すると,

$$E_{\text{運動}}(i) = \hbar\omega - \varepsilon_{\text{結合}}(i) - \Phi \quad \text{または,} \quad \varepsilon_{\text{結合}}(i) = \hbar\omega - E_{\text{運動}}(i) - \Phi \quad (4-13)$$

光電子放出される電子, 残りのN-1電子が, 基底状態で, エネルギー $\varepsilon_{\text{始}}$, $E_{\text{始}}^{(N-1)}(i)$ を持つとすると,

$$E_{\text{始}}^{(N)} = \varepsilon_{\text{始}} + E_{\text{始}}^{(N-1)}(i) \quad (4-14)$$

独立粒子近似を採用して, 光電子放出に伴う軌道の緩和はないとすると,

$$E_{\text{始}}^{(N-1)}(i) = E_{\text{終}}^{(N-1)}(i) \quad (4-15)$$

(4-12) と見比べて,

$$\varepsilon_{\text{結合}}(i) = -\varepsilon_{\text{始}} \quad (4-16)$$

光学的遷移に結晶の周期ポテンシャル $V(r)$ の効果を取り入れる。 G を逆格子ベクトルとすると、次のように展開できる:

$$V(r) = \sum_G V_G e^{iG \cdot r} \quad (4-17)$$

独立粒子近似を採用し、1電子状態はエネルギー・バンドで記述できるとする(電子の還元波数ベクトル k はよい量子数)。 $\phi_{\text{始}}$ 、 $\phi_{\text{終}}$ はブロッホ状態であるから、

$$\phi = e^{ik \cdot r} \cdot u_{ik}(r) \quad (4-18)$$

l はバンドの番号。 $\nabla V(r) = \sum_G iG V_G e^{iG \cdot r}$ ゆえ、(4-7) は、 $k_{\text{終}} = k_{\text{始}} + G$ として、

$$\begin{aligned} P_{\text{終} \leftarrow \text{始}} &\propto \left| \sum_G \langle \phi_{\text{終}} | A_0 \cdot G V_G e^{iG \cdot r} | \phi_{\text{始}} \rangle \right|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \\ &\propto \left| \sum_G \langle u_m(k_{\text{終}}) | A_0 \cdot G V_G | u_n(k_{\text{終}} - G) \rangle \right|^2 \delta(E_{\text{終}} - E_{\text{始}} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (4-19)$$

4-2. 励起電子の表面への輸送

励起電子の速度分布と散乱は等方的と仮定し、散乱を非弾性平均自由行程 $L(\varepsilon_{\text{終}})$ の概念で扱い、この輸送問題を解く ($\varepsilon_{\text{終}} = \hbar\omega - \varepsilon_{\text{結合}}$)。光の吸収係数を $\alpha(\omega)$ とすると、非弾性散乱を受けずに表面まで輸送される確率は、次式となることが示される:

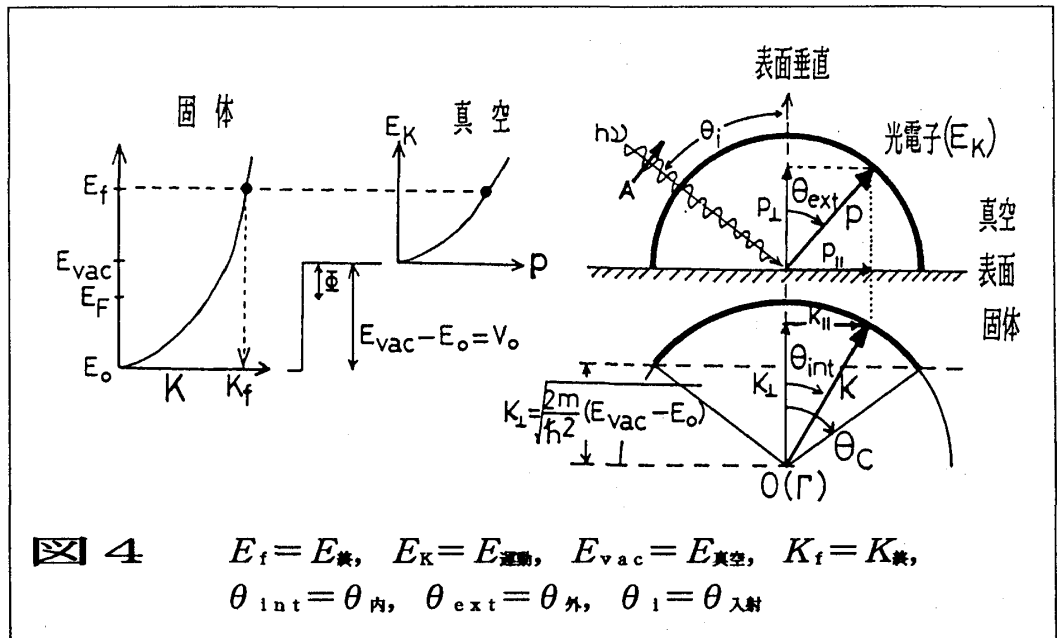
$$D(\varepsilon_{\text{終}}, \omega) \sim \alpha(\omega) L(\varepsilon_{\text{終}}) / [\alpha(\omega) L(\varepsilon_{\text{終}}) + 1] \quad (4-20)$$

紫外光領域では $\alpha = 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ 、 $L = 3 \sim 5 \text{Å}$ ゆえ $\alpha L \ll 1$ 、従って、

$$D(\varepsilon_{\text{終}}, \omega) \sim \alpha(\omega) L(\varepsilon_{\text{終}}) \quad (4-21)$$

4-3. 光電子の表面からの離脱

励起電子の運動エネルギーの表面垂直成分が Φ より大きいときは表面から離脱でき、小さいときは離脱できないと考える。図4は、光学的遷移の終状態を自由電子的として、この事情を説明するものである。 E_0 は終状態バンドの底



のエネルギーである。 $E_{\text{真空}}$ と E_0 の差 $V_0 = E_{\text{真空}} - E_0 > 0$ を内部ポテンシャルと定義する

。光電子の放出角を $\theta_{\text{外}}$ 、光電子の運動量を $\hbar \mathbf{p}$ 、この光電子が物質内でもっていた運動量を $\hbar \mathbf{K}$ 、その向きの角を $\theta_{\text{内}}$ とする。 $\hbar \mathbf{p}$ は(4-13)で与えられる $E_{\text{運動}}$ と次の関係にある:

$$E_{\text{運動}} = |\hbar \mathbf{p}|^2 / 2m \quad (4-22)$$

光電子放出の際に、結晶の場合は、表面に平行な運動量成分は保存されるから、

$$p_{\parallel} = K_{\parallel} \quad (4-23)$$

物質内での励起電子の $E_{\text{内, 運動}} = E_{\text{運動}} + V_0 = |\hbar \mathbf{K}|^2 / 2m$ だから、 $|\mathbf{p}| = |\mathbf{K}|$ であり、 $\theta_{\text{外}} > \theta_{\text{内}}$ である。光電子放出の際、運動量の表面垂直成分は保存されない($K_{\perp} \neq p_{\perp}$)、終状態を自由電子的と仮定すると K_{\perp} を求めることができる。 $E_{\text{真空}}$ の電子に対しては $K_{\perp} = (2m/\hbar^2 V_0)^{1/2}$ である。これより大きい K_{\perp} でないと表面を離脱できない。つまり、図4に示すように、 $\theta_{\text{内}}$ が、

$$\cos \theta_{\text{臨界}} = (V_0 / E_{\text{内, 運動}})^{1/2} \quad (4-24)$$

で与えられる $\theta_{\text{臨界}}$ よりも小さい場合のみ表面を離脱できる。 $E_{\text{内, 運動}} = \varepsilon_{\text{終}} + E_F - E_0$ 、 $V_0 = E_F - E_0 + \Phi$ を考慮し、ちょっと計算すると、離脱確率 $T(\varepsilon_{\text{終}})$ は、

$$T(\varepsilon_{\text{終}}) = (1 - \cos \theta_{\text{臨界}}) / 2 \quad [\varepsilon_{\text{終}} > \Phi \text{ のとき}] \quad (4-25)$$

$$T(\varepsilon_{\text{終}}) = 0 \quad [\varepsilon_{\text{終}} < \Phi \text{ のとき}] \quad (4-26)$$

結局、3段階モデルでの光電子の数は、

$$N(E, \hbar\omega) \propto [(4-19) \text{ 式}] \times [(4-21) \text{ 式}] \times [(4-25) \text{ または } (4-26) \text{ 式}] \quad (4-27)$$

5. 角度分解光電子分光の原理

5-1. 一般論と k_{\parallel} の決定

独立粒子近似が成立し、1電子状態はエネルギー・バンド $\varepsilon(\mathbf{k})$ で記述できるものとする。結晶に Φ より大きいエネルギー $\hbar\omega$ の光を照射すると(図5)、 E_F よりも下の始状態 $\varepsilon_{\text{始}}(\mathbf{k})$ の電子が $E_{\text{真空}}$ よりも上の終状態

$$\varepsilon_{\text{終}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\text{始}}(\mathbf{k}) + \hbar\omega \quad (5-1)$$

$$= E_{\text{運動}} + \Phi \quad (5-2)$$

に直接バンド間遷移され、光電子が次式の運動エネルギーで放出される:

$$\begin{aligned} E_{\text{運動}} &= \varepsilon_{\text{始}}(\mathbf{k}) + \hbar\omega - \Phi \\ &= |\hbar \mathbf{p}|^2 / 2m \end{aligned} \quad (5-3)$$

図4に示すように光の入射角を $\theta_{\text{入射}}$ とする(図6に測定の幾何的配置を示す)。(4-23)の関係が成立するから、 $p = |\mathbf{p}|$ は、

$$p_{\parallel} = (2m/\hbar^2) E_{\text{運動}} \cdot \sin \theta_{\text{外}} \quad (5-4)$$

$$= |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\text{バルク}}| + \mathbf{G}_{\text{表面}} \quad (5-5)$$

$\mathbf{G}_{\text{バルク}} + \mathbf{G}_{\text{表面}} = \mathbf{G}_{\parallel}$ とおき、拡張ゾーン方式での波数ベクトルを \mathbf{K} と書くと、

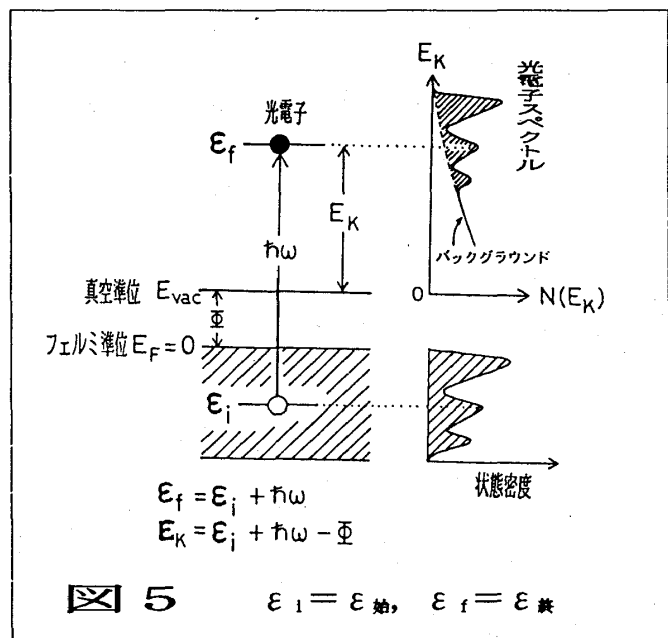


図5 $\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{始}}$, $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{終}}$

$$p_{\parallel} = K_{\parallel} = k_{\parallel} + G_{\parallel} \quad (5-6)$$

(5-3) と (5-4) に従って $\hbar\omega$ と $\theta_{\text{外}}$ を選ぶと、任意の k_{\parallel} 値をもった固体内電子を選択的に観測できる。層状物質の電子状態や表面準位のように2次元性のバンドは、 $\hbar\omega$ = 一定の条件で、光電子ピークのエネルギー値を $\theta_{\text{外}}$ の関数として測定し、(5-4) と (5-5) を使って k_{\parallel} を求めれば $\varepsilon_{\text{外}}(k_{\parallel})$ が求まる。実質的には (5-6) で $k_{\parallel} \parallel G_{\parallel}$ としてよい。

3次元性のバンド構造を決定するためには、波数ベクトルの表面垂直成分 k_{\perp} も決める必要がある。しかし、結晶表面に垂直な方向の並進対称性は崩れている。そのため、運動量の表面垂直成分は保存されない ($p_{\perp} \neq K_{\perp}$)。

従って、 p_{\perp} の測定値から直ちに K_{\perp} を求めることはできないが、 K_{\perp} を決定する方法がいくつか工夫されている。1つは、以下で述べる「自由電子の終状態モデル」の方法である。この方法では終状態を自由電子状態に近似する。その近似が許される度合いに応じた誤差（測定誤差とは異なる）が生じる。近似的にではなく絶対的に K_{\perp} を決定する方法として、内容の記載はしないが、「三角測量法」や「ブラック面でのバンド・ギャップを利用する方法」がある。

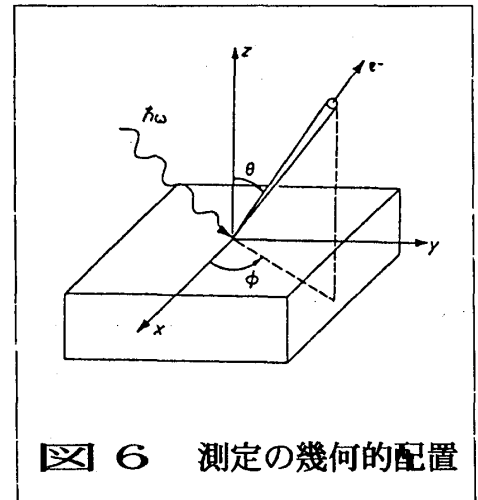


図 6 測定の幾何的配置

5-2. k_{\perp} の決定方法

4-3 と図4の議論からわかるように、もし終状態バルク・バンドの分散関係 $\varepsilon_{\text{外}}(k_{\perp})$ が既知なら、原理的には $k_{\text{外}\perp}$ は決まり k_{\perp} も求まる。図4のように、終状態を1本の自由電子のバンドで近似できるとする。拡張ゾーン様式をとり、 $K_{\perp} = k_{\perp} + G_{\text{バルク}\perp}$ とする。このバンドは内部ポテンシャル $V_0 = E_{\text{真空}} - E_0$ と電子の有効質量 m^* の2つのパラメータで記述される。この場合、 $\varepsilon_{\text{外}}(K_{\perp})$ は、

$$\varepsilon_{\text{外}}(K_{\perp}) = \hbar^2 |K_{\perp}|^2 / 2m^* + E_0 \quad (5-7)$$

自由電子の終状態モデルでは、 $\varepsilon_{\text{外}} - E_0 = E_{\text{運動}} + V_0$ ゆえ、 $\theta_{\text{外}} = 0$ の垂直放出の場合は、

$$K_{\perp} = [(2m^*/\hbar^2) (E_{\text{運動}} + V_0)]^{1/2} \quad [\theta_{\text{外}} = 0 \text{ の垂直放出の場合}] \quad (5-8)$$

$\theta_{\text{外}} \neq 0$ の斜め放出の場合は、

$$K_{\perp} = [(2m^*/\hbar^2) (E_{\text{運動}} \cos^2 \theta_{\text{外}} + V_0)]^{1/2} \quad [\theta_{\text{外}} \neq 0 \text{ の斜め放出の場合}] \quad (5-9)$$

により、 $K_{\perp} = |K_{\perp}| = |k_{\perp} + G_{\text{バルク}\perp}|$ は求まる。

5-3. 電子軌道の対称性選択則と測定の幾何学的配置

以上のことで、始状態の $E(k_{\parallel}, k_{\perp})$ は決まった。次の望みは、始状態の空間対称性とスピン対称性を決めることである。2つの極限の場合がある。相対論的效果であるスピン・軌道相互作用が無視できない場合と無視できる場合の2つである。原子番号の小さい原子では無視できるし、大きい原子では無視できない（従って、空間対称性とスピン対称性を分離できない）。周期表で3d遷移金属まではスピン・軌道相互作用は小さいと考えら

れる。その場合は空間対称性とスピン対称性を個々に決める。空間対称性を決めるには直線偏光の励起光を用いた測定を行なう。スピンの向きを決めるには別途測定を行なう。

励起光が直線偏光の場合の、電子軌道の空間対称性の選択則を表1と表2にまとめた。表1は一般的で、分子でも固体でもよい。鏡映面の存在だけを要求する。その鏡映面内で光電子を検出する。鏡映面に関して波動関数は偶または奇の対称性をもつ。終状態の波動関数は鏡映面について偶対称である(奇対称なら光電子強度はゼロ)。(4-4)式で表面光電効果の項 $\nabla \cdot A$ を落とすと、

遷移モーメント $\propto \langle \text{終状態} | A \cdot P | \text{始状態} \rangle$ である。運動量演算子 P は検出面に関し偶対称であるから、 A が検出面に平行のとき(偶対称)、 $A \cdot P$ も偶対称、 A が垂直(奇対称)なら $A \cdot P$ も奇対称である。遷移モーメントがゼロでないための条件は、これが鏡映操作で符号を変えないことである。従って、表1に示してあるように、 A が検出面に平行のときは偶対称の始状態が、 A が検出面垂直のときは奇対称の始状態のみが観測可能となる。

表2は立方対称性の結晶面についての選択則である。鏡映面についての議論は表1と同じである。 fcc と bcc 結晶構造の鏡映面について述べておく。図7に fcc と bcc 格子の3次元ブリルアン・ゾーンを示す。両格子には2種の鏡映面がある(2種しかない)。(001)面と(110)面には2種の鏡映面があるが、(111)面には1種の鏡映面しかない。角度分解光電子分光での光電子検出は鏡映面内だけで行なう。

鏡映面内放出の場合 [放出面(検出面)=鏡映面]

遷移モーメント = $\langle \text{終状態} A \cdot P \text{始状態} \rangle$	
$A \parallel \text{検出面}$	$\langle \text{偶対称} \text{偶対称} \text{偶対称} \rangle$
$A \perp \text{検出面}$	$\langle \text{偶対称} \text{奇対称} \text{奇対称} \rangle$

表 1

垂直放出の場合(立方格子のとき) - 非相対論的

結晶面	終状態	許される始状態		
(100)面	Δ_1	$A \parallel [001]$ Δ_5	$A \parallel [010]$ Δ_5	$A \parallel [100]$ Δ_1
(110)面	Σ_1	$A \parallel [001]$ Σ_3	$A \parallel [1\bar{1}0]$ Σ_1	$A \parallel [110]$ Σ_1
(111)面	Λ_1	$A \parallel [\bar{1}10]$ Λ_3	$A \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ Λ_3	$A \parallel [111]$ Λ_1

表 2

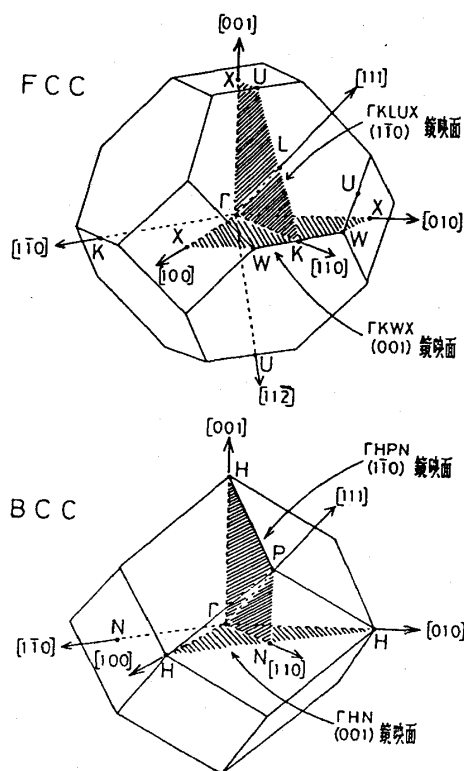


図 7 ブリルアン・ゾーン

以上の結果をまとめる。角度分解光電子分光の実験には次の2つのルールがある：

- [ルール①] 光電子検出は鏡映面内で行なう (検出面＝鏡映面)
 [ルール②] 光の入射面は検出面に平行または垂直とする

A の表面平行成分 $A_{||}$ 100%を作れても、表面垂直成分 A_{\perp} 100%は得られない。表面における電磁場を古典的に扱い、フレネルの式を使って $A_{||}$, A_{\perp} を求める。 $A_{||}$, A_{\perp} は入射角 θ_i および物質の誘電率 $\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ に依存する。例として、図8に $\hbar\omega = 30\text{ eV}$ のときのNiの光学定数から求めた A_{\perp}^2 と $A_{||}^2$ の入射角依存性を示す。 $\theta_i = 0^\circ$ で A は100% $A_{||}$ となる。 A_{\perp}^2 は θ_i とともに最初は増大するがすぐ頭打ちとなる。 $A_{\perp}^2 / A_{||}^2$ が最大になるのは $\theta_i = 50^\circ \sim 70^\circ$ である (誘電率に依存)。

以上のことを総合すると、励起光が直線偏光の場合、可能な測定配置は、図9に示した3種類だけであることがわかる。

6. 吸収異常・多電子効果

(項目のみ)

クーパー極小, 遅延効果,
巨大吸収, 端異常, ファノ効果, サテライト

7. 実験例・最近の話題

(項目のみ)

Cu (111), Ni (110),
Cr (110), Ag/Cu (111),
酸素吸着面, CO吸着面,
酸化物, 低次元性金属

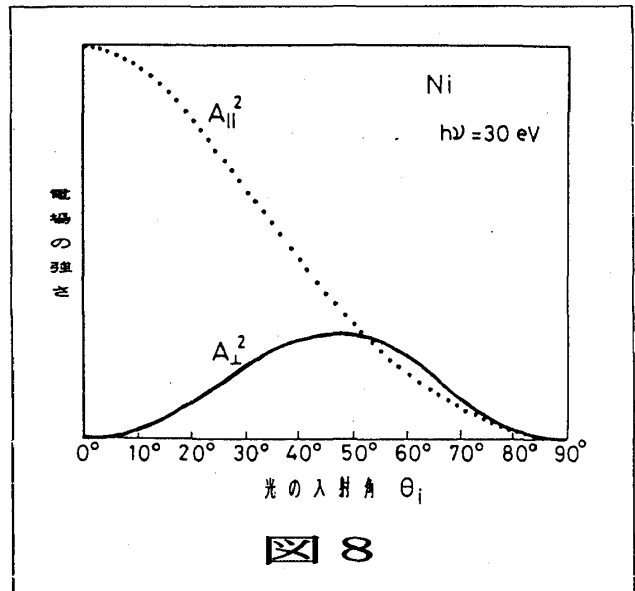


図 8

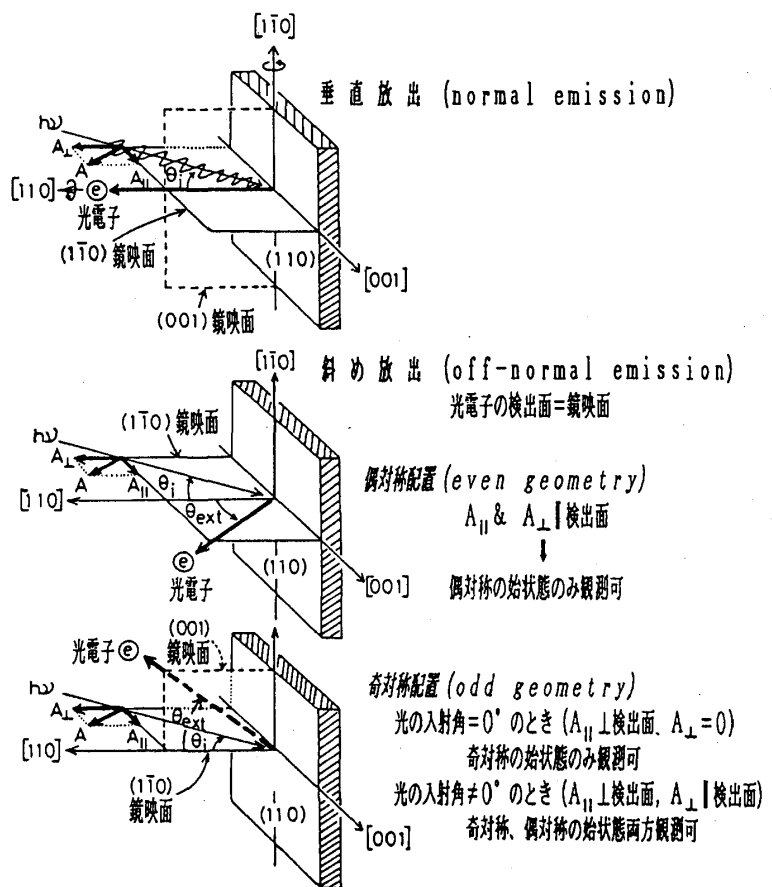


図 9 角度分解光電子分光の3つの測定配置

文 献

表面と光電子分光一般

日本化学会編, 新実験化学講座 18 界面とコロイド (丸善, 1978).

小間 篤他編, 表面物性工学ハンドブック (丸善, 1987).

宮崎 栄三編, 表面科学の基礎と応用 (エヌ・ティー・エス出版, 1991).

B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis (eds.), Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces (Wiley, 1978).

M. Cardona and L. Ley (eds.), Photoemission in Solids I, II (Springer-Verlag, 1978, 1979).

角度分解光電子分光

Y. Petroff and P. Thiry, Applied Optics 19, 3957 (1980).

F. J. Himpsel, Applied Optics 19, 3964 (1980).

E. W. Plummer and W. Eberhardt, Advan. Chem. Phys. 49, 533 (1982).

F. J. Himpsel, Advan. in Phys. 32, 1 (1983).

R. Courths and S. Hüfner, Physics Reports 112, 53 (1984).

B. A. Orlowski, Surf. Sci. 200, 144 (1988).

佐川 敬・小林悌二, 日本結晶学会誌 20, 116 (1978).

匂坂康男, 分光研究 35, 337 (1986).

匂坂康男, 放射光 3, 69 (1990).